

Propriedades, estudos e dose recomendada de PARAdigmOX® White Dry:

Diferenciação química e de eficiência em relação ao BHT.

Autor: Guillermo Vaquero y Natalia Vicentini

I. Diferenciação físico-química de BHT vs PARAdigmOX® White Dry

O BHT, butilhidroxitolueno, é um antioxidante sintético que pode ser usado para retardar a oxidação lipídica a fim de preservar e estabilizar os elementos mais propensos à oxidação. A molécula do BHT é um composto fenólico (Figura 1), com peso molecular de 220,35 g / mol. O BHT é considerado uma molécula apolar, ou seja, terá boa capacidade de se dissolver em óleos, mas é imiscível em água. Outra das características físico-químicas mais relevantes do BHT é o seu alto tamanho de partícula, o que acaba dificultando sua atividade como antioxidante.

O PARAdigmOX® White Dry é uma mistura de dois antioxidantes e um quelante de metal em um veículo adequado. Como mencionado acima, o objetivo é retardar a oxidação e preservar os elementos mais propensos à oxidação, como aqueles com altos teores de ácidos graxos, vitaminas e metais de têmpera, de modo a não dar origem ao processo oxidativo. Os ingredientes ativos do PARAdigmOX® White Dry são BHT e propilgalato. O propilgalato é um antioxidante sintético, com peso molecular de 212,20 g / mol e as propriedades químicas do BHT já foram mencionadas anteriormente (Figura 1).

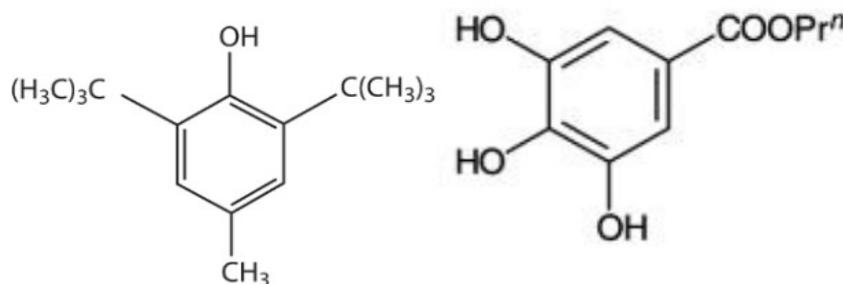
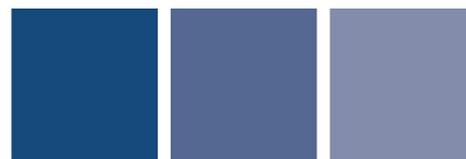


Figura 1. À esquerda a molécula BHT e à direita a molécula de propilgalato.

A presença desses 2 antioxidantes, BHT e propilgalato, bem como a presença de um quelante metálico são essenciais em vários aspectos da eficácia do produto. O primeiro aspecto é que devido à concentração adequada de antioxidantes no veículo, foi gerado um efeito sinérgico entre eles, ou seja, o efeito antioxidante de um potencializa o efeito do outro. Por sua vez, é importante conhecer



Rua Krebsfer, 736, Macuco, Valinhos/SP – Cep: 13279-450 – Brazil • tel: +55 19 3881-5700 • www.kemin.com

intrinsecamente a química dos antioxidantes e seu mecanismo de ação; existe uma teoria totalmente aceita conhecida como 'The Polar Paradox'¹ onde se conclui que antioxidantes polares (como o propilgalato) têm um melhor comportamento em ambientes apolares e antioxidantes apolares (BHT) têm um melhor comportamento em ambientes polares e que a adição de um antioxidante polar e um apolar cria um efeito binário que aumenta o efeito antioxidante. (Figura 2).

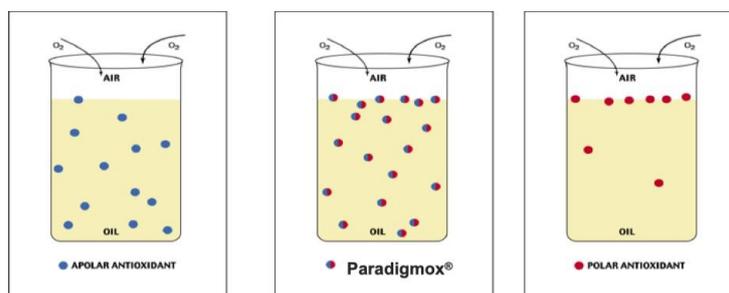


Figura 2. Teoria do 'Paradoxo Polar' e potencialização de antioxidantes

Além dos antioxidantes presentes na formulação, PARAdigmOX® White Dry também incorpora um quelante, o ácido cítrico. A função desse quelante é extinguir (sequestrar) os metais e, dessa forma, evitar o início do processo de oxidação, que, como já se sabe, geralmente começa com metais bivalentes ou luz ultravioleta². (Figura 3).

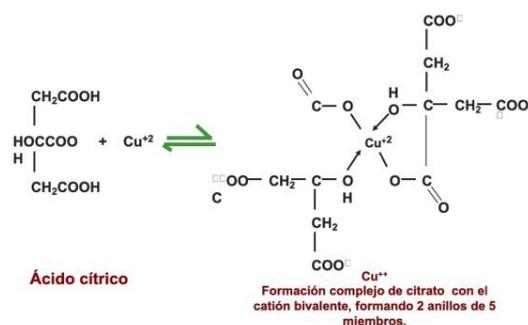
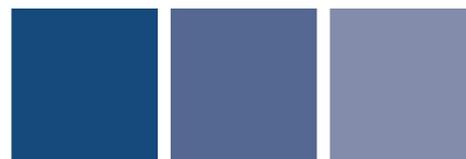


Figura 3. Diagrama representativo do mecanismo de ação do ácido cítrico

Outro aspecto diferencial dos antioxidantes é o tamanho das partículas. Como regra geral, quanto menor o tamanho da partícula, mais eficaz será a molécula antioxidante, e isso porque quanto menor o tamanho da partícula, maior a superfície de contato e, portanto, essa molécula terá mais atividade antioxidante. A Kemin sempre levou em consideração o tamanho das partículas de seus antioxidantes, portanto, esta não é uma propriedade exclusiva do PARAdigmOX®, mas sim uma filosofia Kemin de compreender o mecanismo de ação dos antioxidantes e de potencializar seu efeito total. A tabela a seguir mostra o



Rua Krebsfer, 736, Macuco, Valinhos/SP – Cep: 13279-450 – Brazil • tel: +55 19 3881-5700 • www.kemin.com

tamanho de partícula dos antioxidantes BHT (puro) e Kemin3. (Tabela 1) (Figura 4).

	KEMIN AOX sólido	BHT sólido
Tamanho medio de partículas (µm)	20	511
Número de partículas / g	232 000 000	14 300

Tabela 1. Tamanho de partícula BHT vs tamanho de partícula de antioxidantes Kemin

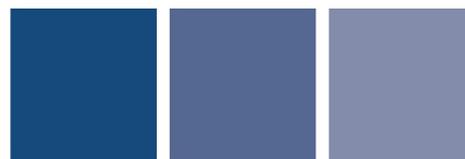


Figura 4. Antioxidantes Kemin à esquerda, BHT puro à direita

Para comparar a eficiência de oxidação do BHT puro e do PARAdigmOX[®] White Dry, foi realizado um estudo para determinar a eficácia desses antioxidantes. A técnica mais aceita para determinar a eficácia dos antioxidantes no óleo é conhecida como OSI (Índice de Estabilidade do Óleo ou índice de estabilidade do óleo). Nessa técnica, a resistência relativa das amostras de gordura e óleo à oxidação é determinada⁴. Todas as gorduras e óleos são suscetíveis à oxidação. A velocidade de oxidação depende principalmente do grau de insaturação, da presença de antioxidantes e das condições em que as amostras foram armazenadas. Na análise OSI, uma taxa lenta de oxidação ocorre até que um certo nível seja excedido.

Esse tempo é conhecido como período de indução de oxidação. Após o período de indução, a taxa de oxidação é drasticamente aumentada dando o resultado final da amostra⁵. Quanto mais tempo, maior a capacidade do antioxidante de estabilizar a amostra.

O estudo foi realizado com controle negativo e o controle negativo com adição de BHT e PARAdigmOX[®] White Dry nas diferentes doses, 250 ppm, 500 ppm e 650 ppm (Tabela 2). O óleo escolhido para o estudo foi o óleo de soja⁶, mas os resultados obtidos podem ser extrapolados para os demais óleos. Dependendo do grau de insaturação dos óleos, o resultado pode variar um pouco, mas espera-se que a tendência seja semelhante.



Produto		250 ppm	500 ppm	650 ppm
Negativo (h)	13.7	---	---	---
BHT (h)	---	15.85	17.5	18.7
PARAdigmOX® (h)	---	16.15	18.7	19.35

Tabela 2. Comparativo OSI BHT e PARAdigmOX® White Dry

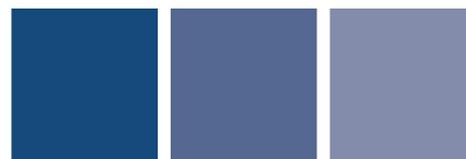
Levando em consideração os resultados obtidos no estudo, observou-se uma maior resistência à oxidação com o uso do PARAdigmOX® White Dry em comparação ao BHT, considerando a mesma dose.

Os melhores resultados do PARAdigmOX® em relação ao BHT podem ser explicados pela sinergia entre antioxidantes, bem como pela combinação de um antioxidante polar e um apolar, onde se aplica a teoria do paradigma polar e pelo menor tamanho de partícula do PARAdigmOX®, permitindo uma maior superfície de contato e conseqüentemente aumentando sua atividade.

II. Outros estudos de eficácia para PARAdigmOX® White Dry

Com o objetivo de ampliar os estudos, conhecimento e potencialidades do PARAdigmOX®, foram realizados três estudos adicionais. O primeiro estudo consistiu na comparação da eficácia do PARAdigmOX® White Dry contra a etoxiquina. Este estudo é muito relevante porque PARAdigmOX® não contém etoxiquina em sua formulação, uma vez que o uso de etoxiquina foi suspenso em alguns mercados de ração animal. E por fim, foram estudadas também as propriedades térmicas dos antioxidantes presentes no PARAdigmOX®, simulando condições de peletização e esterilização.

O primeiro estudo consistiu na comparação da eficácia do PARAdigmOX® e da etoxiquina⁷. Para isso, foi comparado através da metodologia OSI (Oil Stability Index, ou índice de estabilidade do óleo), onde é determinada a resistência relativa das amostras de gordura e óleo à oxidação. Devido às demandas locais, o estudo foi realizado com óleo de soja a 100°C, embora os resultados possam ser extrapolados para o restante dos óleos. O estudo consistiu em um controle negativo e duplicatas com diferentes concentrações de PARAdigmOX® e etoxiquina sobre o controle negativo (Tabela 3).



Produto		250 ppm	500 ppm
Negativo (h)	13.1	---	---
Etoxiquina (h)	---	13.88	15.75
PARAdigmOX® White Dry (h)	---	16.38	20.28

Tabela 3. Estudo comparativo entre etoxiquina e PARAdigmOX®

Levando em consideração os resultados obtidos, verifica-se que PARAdigmOX® White Dry possui uma capacidade antioxidante superior à etoxiquina nas condições do estudo. Assim, a 500 ppm de etoxiquina comporta-se de maneira equivalente a 250 ppm de PARAdigmOX® White Dry. Este resultado está de acordo com o que era esperado para os óleos e mais ainda levando em consideração a teoria do paradoxo polar; para PARAdigmOX® é estabelecida uma sinergia entre um antioxidante polar, propilgalato e um apolar, BHT, potencializando seu efeito.

O último estudo realizado com o PARAdigmOX® consistiu em simular o produto em condições térmicas, como peletização e esterilização⁹. Foi observado se há queda nos ativos do PARAdigmOX® e em qual percentual.

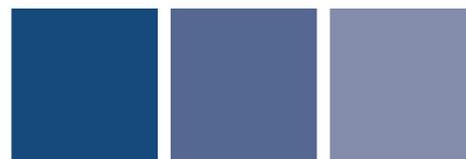
Para o estudo de peletização, a amostra foi aquecida a 85°C por 90 segundos e os componentes BHT e propilgalato foram analisados, tanto no tempo inicial quanto após 90 segundos

Para o estudo de esterilização, a amostra foi aquecida a 85°C por 5 e 10 minutos e os componentes BHT e propilgalato foram analisados, no tempo inicial, 5 e 10 minutos. O estudo foi realizado em triplicata tanto para a simulação das condições de peletização quanto para a simulação das condições de esterilização e é apresentado um valor médio dos resultados.

Os resultados mostram que em condições de peletização a concentração do ativo permanece constante ao longo do tempo, ou seja, o PARAdigmOX® White Dry permanece estável após um período de peletização. (Tabela 5).

	BHT (%)	Propilgalato (%)
Inicial	10.52	9.46
Depois de 90 segundos	10.26	9.33
Perda percentual %	2.47	1.37

Tabela 5. Resultados da concentração dos princípios ativos BHT e propilgalato antes do processo térmico (inicial) e após 90 segundos.



Rua Krebsfer, 736, Macuco, Valinhos/SP – Cep: 13279-450 – Brazil • tel: +55 19 3881-5700 • www.kemin.com

No caso da esterilização, observa-se que o propilgalato permanece estável tanto aos 5 quanto aos 10 minutos que foi analisado, portanto, conclui-se que o propilgalato é estável em processos térmicos. No caso do BHT, observa-se diminuição do ativo após 5 minutos, de 5% e de aproximadamente 11% após 10 minutos.

	<i>BHT (%)</i>	<i>Propilgalato (%)</i>
Inicial	10.52	9.46
Depois de 5 minutos	10.01	9.51
Depois de 10 minutos	9.35	9.70
Perda percentual % depois de 10 minutos	11.12	+2.5

Tabela 6. Resultados da concentração dos princípios ativos BHT e propilgalato antes do processo térmico (inicial) e após 5 e 10 minutos.

III. Doses recomendadas

Para estimar a dose mais adequada, seria necessário realizar um estudo de estabilidade, além de saber exatamente os ingredientes do premix, do alimento final e a inclusão do premix no alimento.

É sugerida como dose inicial de 25 a 100 g/ton de PARAdigMOX® White Dry na ração. Se o desafio for maior e/ou se for necessária uma vida útil mais longa, doses mais altas são necessárias.

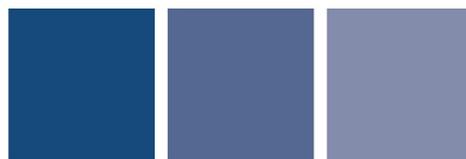
Existe a possibilidade de doses maiores devido às formulações, a inclusão do premix, as condições ambientais e de armazenamento e, por fim, a associação desses parâmetros com a necessidade de maior vida de prateleira. Portanto, conforme mencionado acima, seria necessário realizar um estudo de estabilidade tanto do premix quanto da ração, simulando as condições de desafio (temperatura e umidade).

IV. Referencias

1. Revisting the Polar Paradox Theory: A Critical Overview. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 3499 -3504. Feereidoon Shahihi, Ying Zhang.
2. Martell, A.E.: Calvin, M,. Chemistry of Metal Chelate Compounds. Prentince-Hall, Inc., New Jersey, 1952
3. Kemin Europa. Internal presentation antioxidants.
4. Official Methods of Analysis of AOCS. Cd12b-92, Oil Stability Index. Collaborative Study of the Oil Stability Index Analysis. Tod A. Jebe, Mark G. Matlock and Ronald T. Sleeter. JAOCS, vol 70,#11 pp 1055-1061, 1993.



Literatura Técnica



Rua Krebsfer, 736, Macuco, Valinhos/SP – Cep: 13279-450 – Brazil • tel: +55 19 3881-5700 • www.kemin.com

5. Oxidative Stability Instrument Owner's, Omnion, Inc., 1999.
6. Reference labbook GF-01-076. Comparative efficiency study between PARAdigmOX® White Dry and BHT.
7. KE-049-17 - Technical literature. Avaliação de PARAdigmOX White Dry pela técnica OSI.
8. KE-009-18 - Carta interna. Comparação da eficiência de técnica de OSI sobre a oxidação dos seguintes antioxidantes Termox EQ Free, Endox 5X e PARAdigmOX White Dry Dry.
9. KE-046-18 - Technical literature. Avaliação de estabilidade dos ativos antioxidantes do produto PARAdigmOX White Dry em condições de peletização e esterilização.